

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
MỤC LỤC	1
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN.....	4
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun	4
Mục tiêu của mô đun	4
Mục tiêu thực hiện của mô đun	4
Nội dung chính của mô đun.....	4
CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN	5
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN	6
BÀI 1. NGUỒN NGUYÊN LIỆU	7
Mã bài: HDE1	7
Giới thiệu	7
Mục tiêu thực hiện	7
Nội dung chính.....	7
1. Parafin	7
2. Olefin	10
3. Hydrocacbon thơm	22
4. Axetylen	26
5. Khí tổng hợp	27
6. Thực hành điều chế etylen và khảo sát tính chất của etylen	33
7. Câu hỏi	35
BÀI 2. SẢN PHẨM TỪ AXETYLEN	36
Mã bài: HDE2	36
Giới thiệu	36
Mục tiêu thực hiện	36
Nội dung chính.....	36
1. Sản xuất axetylen từ cacbuacaxi.....	36
2. Sản xuất vinylclorua (VC) và polyvinylclorua (PVC).....	38
3. Tổng hợp vinyl axetat (VA), polyvinyl axetat (PVA)	45
4. Thực hành điều chế axetylen và khảo sát tính chất của axetylen....	50
5. Câu hỏi và bài tập.....	52
BÀI 3. QUÁ TRÌNH OXY HÓA.....	53
Mã bài: HDE3	53
Giới thiệu	53
Mục tiêu thực hiện	53

Nội dung chính.....	53
1. Định nghĩa và phân loại phản ứng oxy hóa.....	53
2. Tác nhân oxy hóa và kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa	55
3. Kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa	57
4. Oxy hóa xúc tác dị thể	57
5. Oxy hóa đồng thể.	69
6. Thực hành điều chế axit benzoic.....	86
7. Câu hỏi và bài tập.....	88
BÀI 4. TỔNG HỢP CÁC CHẤT HỮU CƠ TRUNG GIAN	89
Mã bài: HDE4	89
Giới thiệu	89
Mục tiêu thực hiện	89
Nội dung chính	90
1. Quá trình halogen hóa.....	90
2. Quá trình sunfo hóa.....	115
3. Nitro hóa	121
4. Thực hành	123
5. Câu hỏi và bài tập.....	127
BÀI 5. CHẾ TẠO CHẤT TẨY RỬA	128
Mã bài: HDE5	128
Giới thiệu	128
Mục tiêu thực hiện	128
Nội dung chính.....	128
1. Phân loại chất hoạt động bề mặt (HĐBM).....	128
2. Nguyên liệu sản xuất các chất tẩy rửa	131
3. Cơ chế tẩy rửa.	140
4. Công nghệ điều chế chất tẩy rửa	141
5. Một số qui trình công nghệ sản xuất chất tẩy rửa	151
6. Xác định hoạt tính tẩy rửa.	159
7. Thực hành tổng hợp chất tẩy rửa dạng lỏng (nước rửa chén)	164
8. Câu hỏi và bài tập.....	166
BÀI 6. TỔNG HỢP THUỐC TRỪ SÂU	167
Mã bài: HDE6	167
Giới thiệu	167
Mục tiêu thực hiện	167
Nội dung chính.....	167
Một số công nghệ tổng hợp thuốc trừ sâu	167
Ứng dụng của thuốc trừ sâu.....	177
3. Phân loại thuốc trừ sâu	182

Câu hỏi và bài tập.....	185
BÀI 7. CÁC SẢN PHẨM CỦA OLEFIN VÀ HYDROCACBON THƠM.....	186
Mã bài: HDE7	186
Giới thiệu	186
Mục tiêu thực hiện	186
Nội dung chính	186
1. Sản phẩm từ etylen và propylen.....	186
2. Sản phẩm từ benzen và đồng đẳng	190
3. Các sản phẩm từ butađien, styren, iso-pren và clopren.....	194
4. Thực hành tổng hợp polystyren	200
5. Câu hỏi và bài tập.....	202
CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG VÀ NÂNG CAO	203
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN	205
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	206

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Tổng hợp hóa dầu nhằm giới thiệu những kiến thức cơ bản về hóa học, nhiệt động học, cơ chế phản ứng, xúc tác và sơ đồ công nghệ các quá trình thuộc lĩnh vực chế biến dầu mỏ và tổng hợp hóa dầu. Người lao động nào, làm việc liên quan đến lĩnh vực tổng hợp hóa dầu, tổng hợp hữu cơ cơ bản cần được trang bị khối kiến thức này. Nếu thiếu, dẫn đến việc thực hiện các quá trình công nghệ tổng hợp hữu cơ - hóa dầu bị sai.

Mục tiêu của mô đun

Học xong mô đun, học viên có khả năng:

- Mô tả được các nguồn nguyên liệu để tổng hợp hóa dầu.
- Tổng hợp được các sản phẩm hóa dầu có ích cho nền kinh tế từ các sản phẩm lọc dầu.
- Xác định được các tính chất đặc trưng của các sản phẩm đã điều chế.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Khi hoàn thành mô đun này học viên có khả năng:

- Mô tả lý thuyết của các quá trình tổng hợp hóa dầu.
- Thực hiện một số thí nghiệm tổng hợp các chất hữu cơ
- Tính toán cân bằng vật chất, cân bằng nhiệt lượng của một số quá trình
- Xác định các tính chất của sản phẩm điều chế được.
- Làm sạch các sản phẩm đã điều chế.
- Thực hiện các thí nghiệm của mô đun trong phòng thí nghiệm.

Nội dung chính của mô đun

Bài 1: Nguồn nguyên liệu.

Bài 2: Sản phẩm từ axetylen.

Bài 3: Quá trình oxy hóa.

Bài 4: Tổng hợp các chất hữu cơ trung gian.

Bài 5: Chế tạo chất tẩy rửa.

Bài 6: Tổng hợp thuốc trừ sâu.

Bài 7: Các sản phẩm của olefin và hydrocacbon thơm.

CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

Học trên lớp về:

- Giới thiệu tính chất của các nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu.
- Trình bày các phương pháp tổng hợp trên cơ sở axetylen
- Phân tích bản chất hóa học và cơ chế phản ứng dị thể khí-lỏng.
- Trình bày các quá trình biến đổi các sản phẩm lọc dầu thành các sản phẩm trung gian.
- Giới thiệu các phương pháp chế tạo chất tẩy rửa và cơ chế tẩy rửa.
- Trình bày vai trò của thuốc trừ sâu trong nông nghiệp.
- Mô tả ứng dụng của các sản phẩm được điều chế từ etylen, propylen, benzen và đồng đẳng.
- Cách sử dụng, bảo quản các dụng cụ cơ bản của các thí nghiệm trong mô đun.
- Các thao tác cơ bản của các thí nghiệm.

Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến công nghệ tổng hợp hóa dầu.

Xem trình diễn về cách tiến hành các thí nghiệm tổng hợp hóa dầu.

Làm các bài thí nghiệm tổng hợp hóa dầu.

Tham quan về công nghệ, trang thiết bị dùng trong công nghệ tổng hợp hóa dầu của một số cơ sở sản xuất.

Khảo sát nghiên cứu thị trường cung cấp các nguồn nguyên liệu và tiêu thụ sản phẩm tổng hợp hóa dầu.

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức:

- Mô tả đầy đủ cơ sở lý thuyết các quá trình tổng hợp hóa dầu cơ bản.
- Vận dụng đúng và đầy đủ các lý thuyết đã học trên lớp vào các thí nghiệm tổng hợp hóa dầu.
- Vận dụng đúng và chính xác các thao tác căn bản trong phòng thí nghiệm.

Về kỹ năng:

- Tính toán được cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt lượng của các quá trình tổng hợp hóa dầu.
- Mô tả đầy đủ tính chất của nguyên liệu và sản phẩm, quá trình công nghệ tổng hợp hóa dầu.
- Thao tác đúng các sơ đồ công nghệ tổng hợp hóa dầu.
- Thực hiện được các thí nghiệm của mô đun trong phòng thí nghiệm của trường.

Về thái độ:

- Nghiêm túc trong việc củng cố lý thuyết, vận hành các qui trình công nghệ.
- Luôn chủ động kiểm tra và thao tác đúng các thí nghiệm trong mô đun.
- Chủ động xem xét tình trạng của hệ thống thiết bị, hóa chất trong phòng thí nghiệm.
- Nhắc nhở đồng nghiệp đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.

BÀI 1. NGUỒN NGUYÊN LIỆU

Mã bài: HDE1

Giới thiệu

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất các sản phẩm hữu cơ là những chất hữu cơ hóa thạch – than đá, dầu mỏ, khí thiên nhiên. Từ đó, người ta thu được hầu hết các loại nguyên liệu ban đầu cho các quá trình tổng hợp hữu cơ – hóa dầu: parafin, olefin, hydrocacbon thơm, axetylen và khí tổng hợp.

Khi tiến hành học bài này, cần chú ý tìm hiểu về các nguồn nguyên liệu mới để chất lượng sản phẩm được nâng cao.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

- Mô tả tính chất các nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu
- Kiểm tra nguyên liệu đầu vào
- Làm sạch nguyên liệu đầu vào
- Thực hiện các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm

Nội dung chính

1. Parafin

Hydrocacbon no được chia ra thành nhiều nhóm sau: parafin thấp phân tử ($C_1 - C_5$) ở dạng riêng lẻ; parafin cao phân tử ($C_{10} - C_{40}$) là hỗn hợp lỏng và rắn của những đồng đẳng với số cacbon khác nhau.

1.1. Parafin thấp phân tử

1.1.1. Giới thiệu

Metan là chất khí khó hóa lỏng, nhưng tất cả các parafin dạng khí khác đều ngưng tụ khi làm lạnh bằng nước dưới tác dụng của áp suất. Quan trọng là sự khác biệt về nhiệt độ sôi của *n*-butan với *iso*-butan, của *n*-pentan với *iso*-pentan đủ lớn để có thể tách ra bằng phương pháp chưng cất phân đoạn.

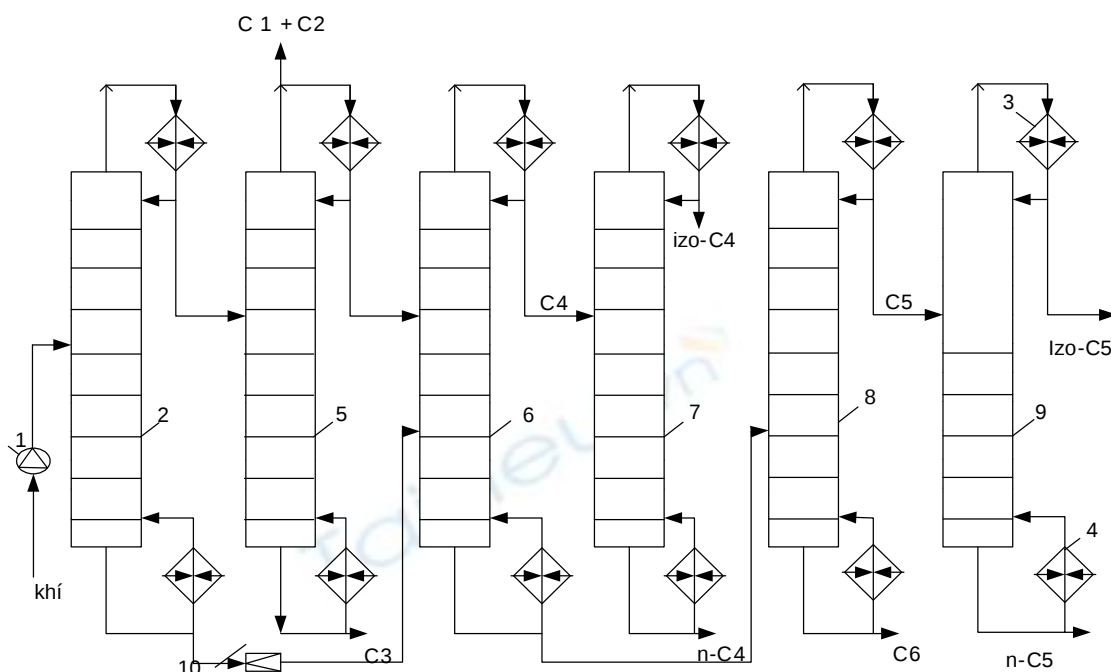
Parafin thấp phân tử không tan trong nước và chất lỏng phân cực, nhưng bị hấp thụ bởi những hydrocacbon khác và các chất hấp phụ rắn. Parafin thấp phân tử tạo với không khí những hỗn hợp nổ nguy hiểm.

Nguồn gốc chính của parafin thấp phân tử là khí thiên nhiên và khí đồng hành, cũng như khí thu được từ các quá trình chế biến dầu mỏ có sự tham gia của hydro.

Để tách khí dầu mỏ, người ta có thể dùng các phương pháp hấp phụ, ngưng tụ, chưng cất. Chưng cất là phương pháp được dùng nhiều nhất.

1.1.2. Tách parafin thấp phân tử

Khi tách những khí khó ngưng tụ phải dùng áp suất cao (2 – 4 MPa) và làm lạnh sâu. Khi tách etan và metan khỏi những hydrocarbon khác bằng phương pháp chưng cất, người ta thường kết hợp với hấp phụ để không phải làm lạnh sâu và kinh tế hơn.



Hình 1.1. Sơ đồ công nghệ phân tách hỗn hợp parafin thấp phân tử.

1 – Máy nén; 2, 5, 6, 7, 8, 9 – Tháp chưng cất phân đoạn;

3 - Thiết bị ngưng tụ; 4 - Thiết bị đun nóng; 10 - Thiết bị điều chỉnh áp suất.

Người ta nén khí trong bộ nén khí (1), làm lạnh bằng dòng nước rồi cho vào tháp chưng cất (2). Trong (2), $C_1 - C_3$ tách khỏi hydrocarbon nặng hơn. Tùy vào áp suất và hàm lượng phân đoạn C_1, C_2 trong khí, để tạo phần hồi lưu trong thiết bị ngưng tụ hồi lưu (3), người ta dùng nước hoặc propan để làm lạnh. Phân đoạn nhẹ được chưng tách trong tháp (5), lượng hồi lưu được làm lạnh bằng propan. Sản phẩm ở phía trên của tháp này là khí khô, sản phẩm đáy của tháp cất là propan lỏng.

Phân đoạn nặng $C_4 - C_6$ từ tháp (2) được tiết lưu đến áp suất 0,8MPa. Trong tháp (6), người ta tách phân đoạn C_4 và đưa chúng qua tháp (7) để tách riêng *n*-butan và *iso*-butan với 98% hàm lượng sản phẩm chính.

Chất lỏng trong tháp (6) được tiết lưu đến 0,3MPa và được đưa qua tháp (8). Ở đây, C_5 được tách thành *n*-pentan và *iso*-pentan với 97% - 98% sản phẩm chính.

Metan và etan trong khí khô, có thể tách ra bằng cách chưng cất phân đoạn ở nhiệt độ thấp, lượng hồi lưu được làm lạnh bằng propan, etan lỏng với áp suất 4,0 - 4,5MPa. Khí thiên nhiên có tới 96% - 97% CH₄ nên có thể dùng trực tiếp như metan kỹ thuật.

1.2. Parafin cao phân tử

Giới thiệu

Nhiệt độ nóng chảy của parafin cao phân tử tăng dần theo chiều dài mạch cacbon, nhiệt độ nóng chảy của parafin mạch thẳng lớn hơn parafin phân nhánh tương ứng. Một điểm khác biệt của *n*-parafin là có khả năng tạo tinh thể cộng hợp với cacbamat và zeolit.

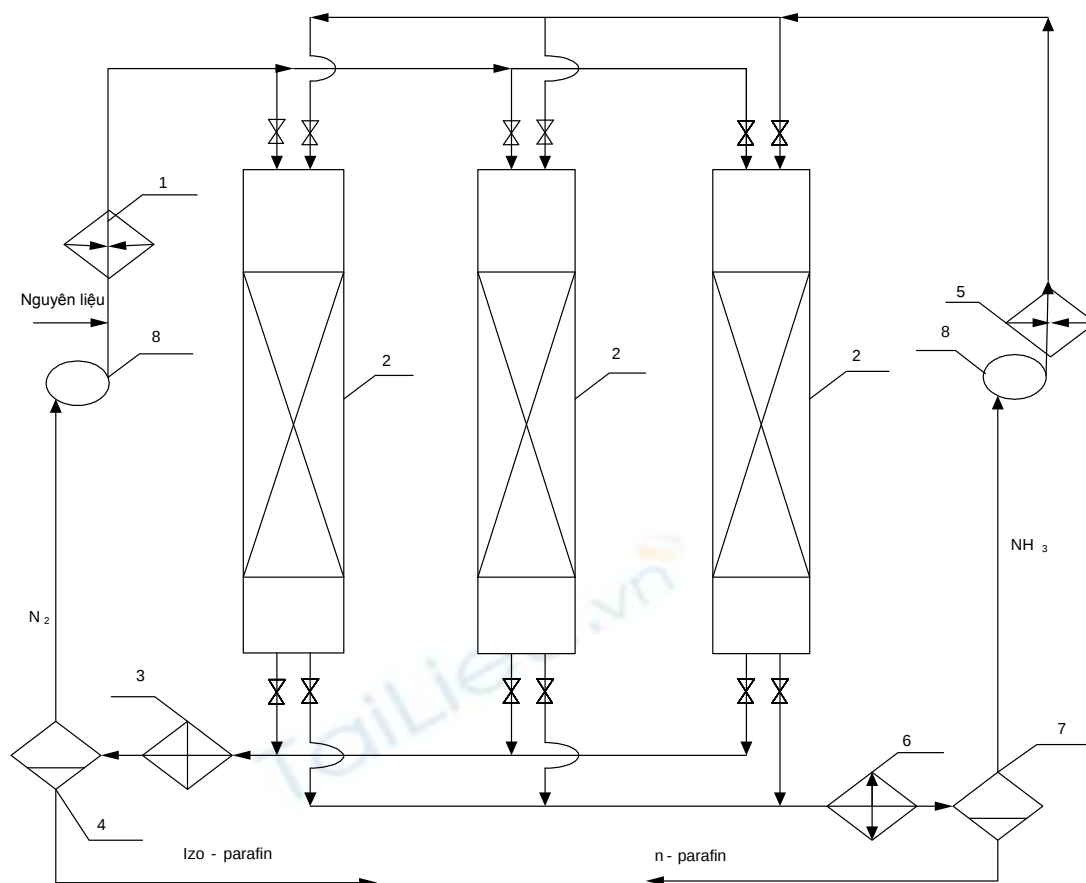
Trong mỡ bôi trơn, gasoil, dầu lửa có thể chứa đến 30% *n*-parafin. Để tách chúng, người ta dùng một số phương pháp tách: phương pháp kết tinh, tách bằng cacbamat, tách bằng zeolit.

Tách parafin cao phân tử: Tách *n*-parafin bằng zeolit

Đây là phương pháp mới, tiến bộ, được sử dụng nhiều. Nó dùng cho bất cứ phân đoạn nào, cho độ tách *n*-parafin cao (80% – 98%) và độ sạch cao (98% – 99.2%). Quá trình gồm 2 giai đoạn chính là hấp phụ *n*-parafin và giải hấp phụ *n*-parafin. Chúng có thể thực hiện ở pha lỏng hay pha khí ở nhiệt độ đến 300°C – 350°C và áp suất khác nhau. Giải hấp phụ bằng áp suất thấp, tăng nhiệt độ để đẩy những chất khác ra (*n*-pentan, ammoniac) hoặc kết hợp những phương pháp này.

Sơ đồ công nghệ tách *n*-parafin bằng zeolit được mô tả trên hình 1.2.

Người ta trộn vào phân đoạn dầu với khí mang (N₂), gia nhiệt và hóa hơi trong khi thiết bị gia nhiệt (1). Hỗn hợp hơi khí thu được cho vào một trong ba thiết bị hấp phụ (2) đã chứa đầy zeolit. Tại đây, xảy ra quá trình hấp phụ *n*-parafin. Làm lạnh hỗn hợp thoát ra sau khi hấp phụ qua bộ làm lạnh (3) rồi tách phần ngưng đã tách parafin ra khỏi khí mang trong bộ phân tách(4). Khí mang này lại đem trộn với phân đoạn ban đầu. Khi chất hấp phụ bị parafin bão hòa hoàn toàn thì chuyển hỗn hợp khí mang với phân đoạn dầu vào bộ hấp phụ thứ hai, còn trong bộ thứ nhất sẽ xảy ra quá trình giải hấp phụ. Người ta cho vào bộ hấp phụ thứ nhất những khí giải hấp phụ (ví dụ như NH₃) đã làm nóng sơ bộ ở bộ gia nhiệt (5). Sau khi giải hấp phụ, người ta làm lạnh hỗn hợp chất giải hấp phụ và parafin trong bộ làm lạnh (6) và tách chúng trong thiết bị phân tách(7). Khí giải hấp phụ lại quay vòng vào giải hấp phụ. Một trong ba thiết bị hấp phụ làm việc ở giai đoạn hấp phụ, còn hai thiết bị còn lại - giải hấp phụ, như thế quá trình đóng mở các dòng chảy đều tự động.



Hình 1.2. Sơ đồ công nghệ tách *n*-parafin và *iso*-parafin cao phân tử bằng phương pháp hấp phụ với zeolit.

1,5 - Thiết bị đun nóng; 2 - Thiết bị hấp phụ và giải hấp phụ;
3,6 – Sinh hàn; 4,7 - Thiết bị tách; 8 - Hệ thống thổi khí.

2. Olefin

Olefin là hydrocacbon nguyên liệu quan trọng, thông thường tồn tại ở dạng khí và lỏng, chúng được sản xuất bằng nhiều phương pháp khác nhau

2.1. Phương pháp nhiệt phân và cracking nhiệt

Nhiệt phân: là quá trình thu nhiệt bẻ gãy các mạch hydrocacbon tạo thành các olefin và liên hệ với số lượng sản xuất năng lượng, trong đó quá trình tận dụng nhiệt của khí nóng có ý nghĩa quan trọng. Những sơ đồ bộ phận phản ứng hiện hành được chia theo khả năng cung cấp nhiệt

Cracking nhiệt: Cracking nhiệt parafin mềm hoặc cứng dùng trong công nghiệp để thu sản phẩm olefin mạch thẳng từ 5 - 20 nguyên tử cacbon. Công nghệ của nó rất giống với nhiệt phân những sản phẩm dầu mỏ.

2.2. Phương pháp cracking xúc tác

Cracking xúc tác là quá trình dùng để sản xuất olefin C₃ – C₄, trong đó có

iso-C₄. Cho đến ngày nay, quá trình ngày càng được cải tiến và hoàn thiện, nhằm mục đích nhận nhiều xăng hơn với chất lượng xăng ngày càng cao và nhận được cả nguyên liệu có chất lượng tốt cho công nghệ tổng hợp hóa dầu.

Quá trình cracking xúc tác thường được tiến hành ở điều kiện công nghệ như sau: nhiệt độ khoảng 470 – 550°C, áp suất trong vùng lỏng của lò phản ứng $P = 0.27\text{MPa}$, tốc độ không gian thể tích truyền nguyên liệu, tùy theo dây chuyền công nghệ mà có thể đạt từ $1 - 120\text{m}^3/\text{h.m}^3(1 - 120\text{h}^{-1})$. Xúc tác cracking ngày nay, thường dùng phổ biến là xúc tác chứa zeolit mang tính axit. Sản phẩm của quá trình là một hỗn hợp phức tạp của hydrocacbon các loại khác nhau mà loại có số nguyên tử cacbon từ 3 trở lên với cấu trúc mạch nhánh chiếm chủ yếu.

2.3. Tách olefin

Khí thu được từ những quá trình cracking và nhiệt phân khác nhau về thành phần (theo số liệu ở bảng 1.1). Chúng có thể được chia ra làm ba nhóm:

Khí cracking nhiệt và xúc tác chứa nhiều hydrocacbon C₃ và C₄ nhưng ít etylen. Từ khí này, tốt nhất nên tách propylen và buten, còn những cấu tử khác chuyển đi nhiệt phân hoặc dùng cho mục đích khác.

Khí khi nhiệt phân hydrocacbon dạng khí chứa ít phân đoạn cao. Những khí này dùng làm nguyên liệu butan, từ chúng có thể tách etylen và propylen.

Khi nhiệt phân phân đoạn dầu mỏ lỏng thu được sản phẩm phần lớn là olefin C₂ – C₄, chúng được tách bằng phương pháp chưng cất hấp thụ. Phương pháp này đôi khi dùng để tách các sản phẩm khí của quá trình nhiệt phân. Với phương pháp chưng cất nhiệt độ thấp và được thực hiện trong những thiết bị lớn hiện đại, phân đoạn olefin thu được sạch hơn và năng lượng tiêu tốn cho công đoạn tách ít hơn.

a. Chuẩn bị khí để tách

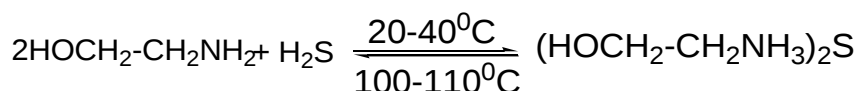
Trong khí cracking và nhiệt phân có nhiều tạp chất cần phải làm sạch sơ bộ. Một số trong đó gây ăn mòn thiết bị (H₂S, CO₂), số khác kết tụ lại gây tắt (H₂O) đường ống và thiết bị, một số khác có nhiệt độ sôi gần với olefin và làm bẩn phân đoạn thu được (axetylen, metylaxetylen). Ngoài ra, trong khí còn chứa hơi chất lỏng hydrocacbon mà nhiều nhất là benzen, penten.

Khối lượng cơ bản những hydrocacbon cao phân tử và nước được tách ra từ ngay giai đoạn nén khí đầu tiên. Sau đó, ở giai đoạn nén khí bậc hai và cuối cùng, khí được làm sạch khỏi tạp chất kết lắng.

Phương pháp làm sạch khí khỏi H₂S và CO₂ được chọn tùy vào nồng độ

những tạp chất này. Nếu nồng độ H₂S và CO₂ không lớn lắm, có thể rửa khí bằng dung dịch kiềm. Nếu khối lượng chúng lớn, người ta thường sử dụng phương pháp hấp thụ bằng etanolamin với quá trình trung hòa hoàn toàn tính axit của khí bằng kiềm, trong thiết bị lọc khí.

Làm sạch khí bằng dung dịch etanolamin dựa trên cơ sở những bazơ hữu cơ này tạo với CO₂ những muối bền ở nhiệt độ thấp và bị phân tách khi gia nhiệt.

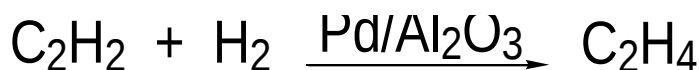


Như vậy etanolamin trong thiết bị giải hấp có thể tái sinh và quay lại hấp thụ. Người ta làm khô khí lần cuối bằng diethylenglycol hoặc kiềm rắn, nhưng cũng có khi dùng oxyt nhôm hoặc zeolit vì chúng hấp phụ tốt những chất bẩn.

Bảng 1.1. Thành phần sản phẩm cracking và nhiệt phân (% khối lượng)

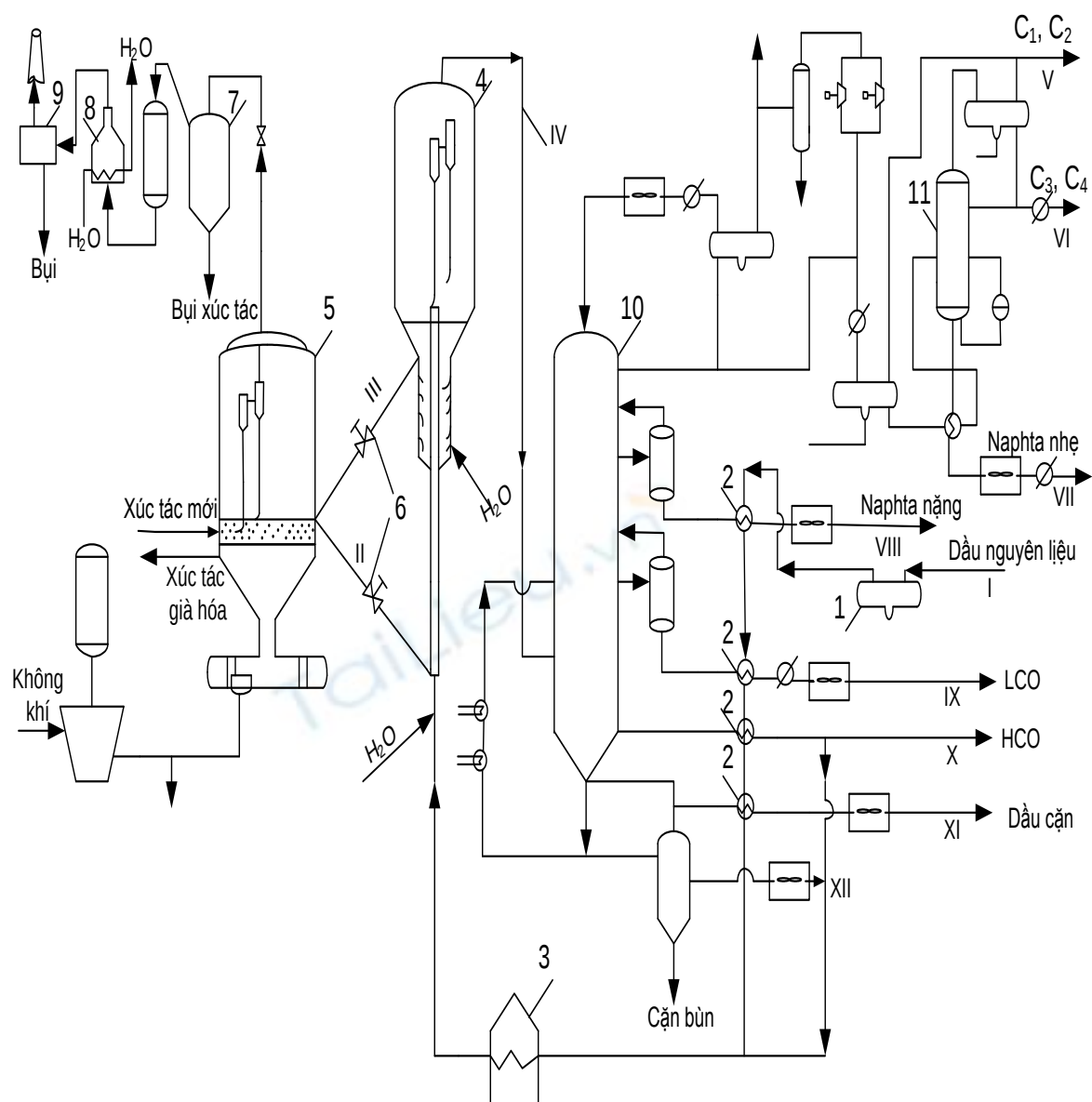
Cấu tử	Cracking xúc tác	Nhiệt phân hydrocacbon khí	Nhiệt phân hydrocacbon lỏng
CH ₄	6-7	16-18	15-20
C ₂ H ₄	2,5-3,5	36-38	30-40
C ₂ H ₆	6-7	26-28	5-8
C ₃ H ₆	14-17	10-12	15-20
C ₃ H ₈	13-15	5-6	1-3
C ₄ H ₈	19-22	2-4	8-12
C ₄ H ₁₀	20-32	-	1-3
C ₄ H ₆	-	1-3	5-7
H ₂	0,7-0,9	1,5-2	0,9 -1,2

Để làm sạch olefin lẫn axetylen, người ta dùng phương pháp hydro hóa chọn lọc trên chất xúc tác không đồng nhất, phản ứng này không xảy ra với olefin:



Để đạt mục đích này, người ta cho xúc tác paladi (trên chất mang) và chất xúc tác crom – coban – niken làm việc ở nhiệt độ 150⁰C – 230⁰C. Cùng với axetylen, một số dien có khả năng phản ứng bị hydro hóa, nếu muốn giữ chúng, người ta chỉ hydro hóa etylen, sau khi đã tách phân đoạn C₄. Người ta thực hiện việc làm sạch này trong phân đoạn C₂ – C₃ cần phải thêm H₂.

b. Phân tách các phân đoạn sản phẩm của cracking xúc tác



Hình 1.3. Sơ đồ công nghệ cracking xúc tác với lớp xúc tác tầng sôi (FCC) và phân tách các phân đoạn sản phẩm.

1 – Bồn chứa nguyên liệu; 2 – Thiết bị trao đổi nhiệt; 3 – lò đốt; 4 – Thiết bị phản ứng; 5 – Thiết bị tái sinh xúc tác; 6 – Van điều khiển; 7 – Buồng lắng bụi xúc tác; 8 – Thiết bị tận dụng nhiệt; 9 – Lọc điện; 10 – cột chưng cất phân đoạn; 11 – Thiết bị tách

Tổng quát dây chuyền công nghệ gồm 3 phần chính:

- Phản ứng
- Tái sinh xúc tác và tận dụng nhiệt
- Phân tách sản phẩm

Hoạt động của dây chuyền như sau:

Nguyên liệu mới (I) từ bể chứa nguyên liệu (1), được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm (2), nguyên liệu mới có thể được trộn với phân đoạn tuần hoàn HCO (X) và cặn đáy (XII), sau đó cho qua lò đốt nguyên liệu cracking (3). Nguyên liệu sau khi ra khỏi (3) được tiếp xúc với dòng xúc tác nóng tái sinh (II) ở đáy thiết bị phản ứng (4) và xảy ra phản ứng cracking xúc tác. Sau khi tách khỏi xúc tác, dòng hơi sản phẩm (IV) được chuyển đến cột chưng cất phân đoạn (10). Áp suất trong thiết bị phản ứng được khống chế bằng bộ phận điều chỉnh áp suất của cột phân đoạn. Xúc tác đã làm việc được cho qua vùng tách hơi (còn gọi là bộ phận rửa xúc tác) bằng cách thổi hơi nước vào.

Xúc tác có chứa cốc (III) được chuyển qua van điều khiển (6) và khống chế bởi bộ kiểm tra mức xúc tác trong lò phản ứng và sau đó đi vào lò tái sinh. Mục đích chính của tái sinh là đốt cháy lớp cốc bám trên xúc tác bằng oxy của không khí. Xúc tác đã tái sinh được chuyển vào ống phản ứng đứng sau khi đã được đuổi sạch khí qua một van lá mà sự hoạt động của van này được khống chế, điều khiển tự động bởi bộ phận điều chỉnh nhiệt độ của reactor, rồi sau đó xúc tác được trộn với nguyên liệu cracking và hoàn thành một chu trình. Đồng thời người ta tháo xúc tác bẩn, già hóa ra và bổ sung xúc tác mới để đảm bảo độ hoạt tính ổn định của xúc tác theo thời gian làm việc.

Khí của quá trình cháy cốc và các hạt xúc tác chuyển động từ pha đặc vào pha loãng của đỉnh lò tái sinh, được qua 2 cấp cyclon để giữ lại các hạt xúc tác và tách khí. Sau đó, khối khí được qua buồng lắng (7) để tách tiếp bụi xúc tác rồi qua bộ phận tận dụng nhiệt (8), tiếp theo khối khí được làm sạch khỏi bụi xúc tác bằng lọc điện (9) rồi đi ra ngoài theo ống khói.

Dòng hơi sản phẩm (IV), được nạp vào cột chưng cất phân đoạn (10) để tách chia thành các sản phẩm khác nhau. Xăng và phần nhẹ hơn được cho qua bộ phận ngưng tụ rồi vào thiết bị tách khí (11). Sau khi tách khí, ta nhận được phân đoạn C_1 , C_2 (V) mà chúng có thể dùng làm khí nhiên liệu trong nhà máy. Phân đoạn C_3 , C_4 (VI) chứa nhiều propylen và buten được tách ra và dùng làm nguyên liệu cho nhà máy alkyl hóa và sản phẩm tiếp theo là xăng (VII) đã khử butan.

Từ cột phân đoạn chính ta còn nhận được các phân đoạn sản phẩm như naphta nặng (VIII), LCO (IX), và HCO (X). Phần HCO có thể cho tuần hoàn lại thiết bị phản ứng (4), và cuối cùng là phân đoạn dầu cặn (XI) đã được làm sạch khỏi bùn xúc tác. Một phần sản phẩm đỉnh của thiết bị

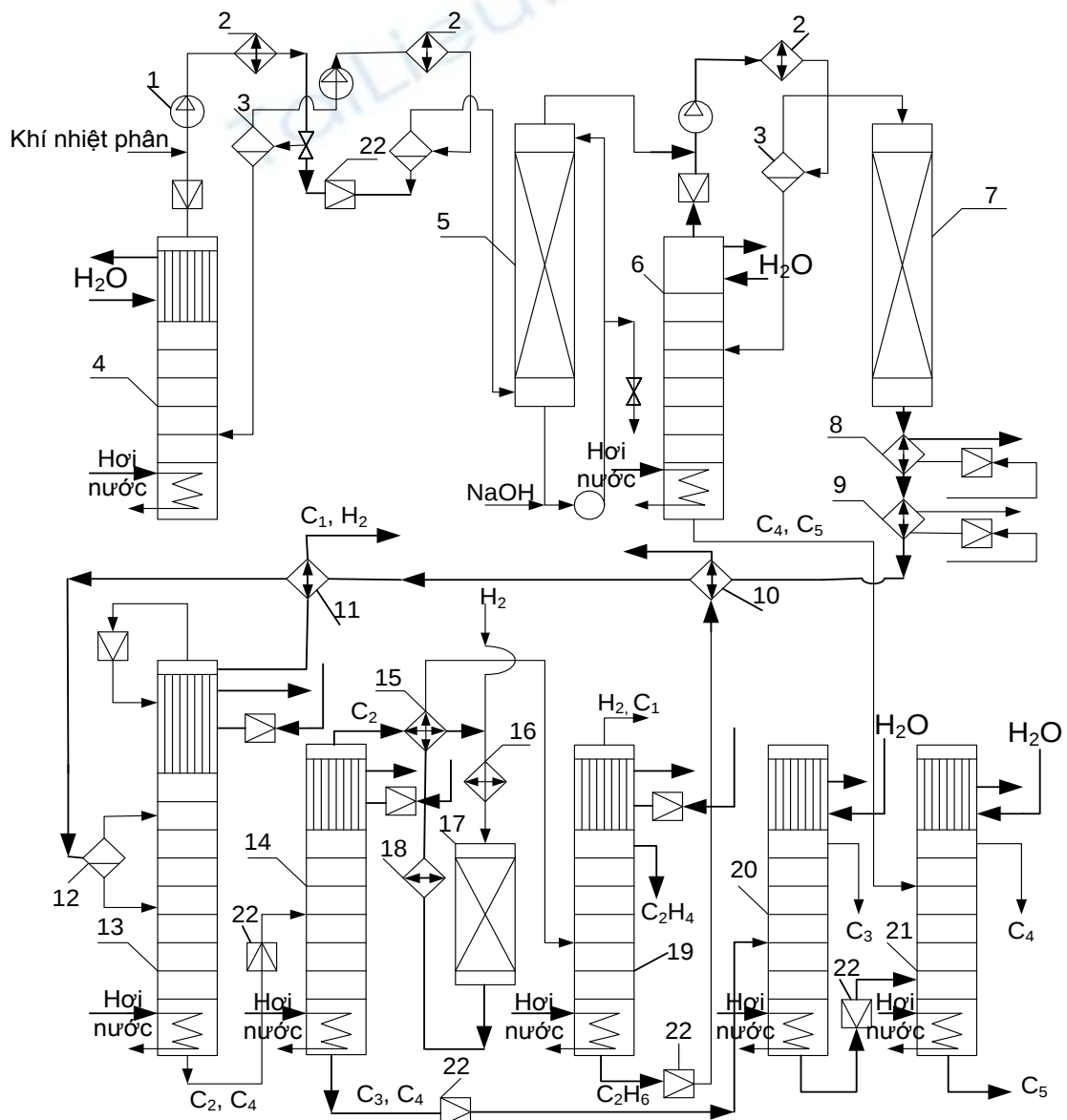
tách bùn xúc tác cũng được cho tuần hoàn với HCO_2^- .

c. Tách khí từ quá trình nhiệt phân

Bằng phương pháp chưng cất nhiệt độ thấp, có thể tách được metan, etan... với độ sạch tương đối cao.

Quá trình phân tách khí được thực hiện ở áp suất 3MPa - 4MPa. Để tách phân đoạn metan, cần nhiệt độ $t^0 = -100^0\text{C}$, nhiệt độ này được thiết lập nhờ vòng làm lạnh propan (hoặc NH_3), vì propan khi nén và làm lạnh có khả năng ngưng tụ và khi nén đến áp suất khác nhau có thể cho nhiệt độ từ $(-40^0\text{C}) - 0^0\text{C}$. Ở nhiệt độ này, khí nén etylen cũng nhờ đến áp suất khác nhau mà cho nhiệt độ từ $(-60^0\text{C}) - (-100^0\text{C})$.

Một trong những sơ đồ công nghệ phân chia khí khi nhiệt phân phân đoạn hydrocarbon lỏng được mô tả trên hình 1.4.



Hình 1.4. Sơ đồ công nghệ tách khí trong nhiệt phân hydrocacbon lỏng.

1 – Máy nén khí; 2,8,9,10,11,18 – Thiết bị làm lạnh; 3,12 - Thiết bị tách; 4,6 – Tháp tạo hơi; 5 – Thiết bị lọc đệm; 7 - Thiết bị làm khô; 13,14,19,20,21 – Tháp chưng cất phân đoạn; 15 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 16 - Bộ phận cấp nhiệt; 17 - Thiết bị làm sạch; 22 – Van chỉnh áp.

Khí từ thiết bị nhiệt phân được nén từ từ trong 5 bậc của thiết bị nén khí tuabin (1) (trên sơ đồ chỉ có ba mức độ), sau mỗi bậc, khí được qua bộ làm lạnh (2) và bộ tách (3), tại đó nó được tách khỏi phần ngưng tụ (nước và những chất hữu cơ). Để tách những hydrocacbon nặng nhất, người ta tách phần ngưng tụ từ bậc tiếp theo và cho quay lại bộ nén bậc trước (trên sơ đồ chỉ có nén bậc I và II). Nhờ đó hiệu ứng chưng cất được thiết lập và trong phần ngưng sau bậc I của bộ nén khí là hydrocacbon lỏng ở điều kiện thường. Chúng được tách ra trong khí hòa tan trong tháp tách hơi (4). Phần ngưng tụ được chuyển qua phần chế biến, còn khí quay lại đường hút bậc I của bộ nén khí.

Sau khi nén bậc ba, khí chuyển qua làm sạch khỏi tạp chất axit bằng dung dịch kiềm hồi lưu tại thiết bị lọc đệm (5). Sau đó nén khí đến áp suất 3,5 – 4 MPa. Phần ngưng tạo thành được tách ra khỏi khí và sau khi qua thiết bị phân tách của bộ nén khí bậc IV, nó chuyển qua tháp tách hơi (6). Tại đây khí hòa tan được tách ra và quay lại bộ nén khí bậc IV. Chất lỏng của tháp (6) gồm hydrocacbon $C_4 - C_5$ và để tách chúng, phần cất nhẹ cho vào tháp cất (21). Người ta còn cho vào đây phân đoạn tách được khi làm lạnh sâu.

Sau khi tách hydrocacbon cao, khí chuyển đến thiết bị làm khô (7) đã chứa đầy Al_2O_3 hoặc zeolit và tiếp đến bộ phận làm lạnh sâu để tách khí. Để tiết kiệm, người ta làm lạnh sơ bộ khí từng bậc nhờ chất làm lạnh có độ lệch nhiệt độ khác nhau. Khí đi qua hai thiết bị làm lạnh (8) và (9) nhờ vòng làm lạnh propan. Ở trong bộ thứ nhất, propan hóa hơi khi $t^0 = -5^0C$ đến -15^0C ở áp suất cao, còn trong bộ thứ hai thì ở áp suất không khí và nhiệt độ $= -45^0C$, điều đó tiết kiệm được năng lượng khi nén chất làm lạnh. Làm lạnh tiếp trong bộ làm lạnh (10) nhờ quá trình hóa hơi phân đoạn etan thu được khi tách khí, và trong bộ làm lạnh (11) nhờ chất làm lạnh là phân đoạn metan. Khí được tách ra khỏi chất lỏng trong thiết bị tách (12), những dòng này chuyển đến những đĩa tương ứng của tháp chưng cất (13). Tháp này được gọi là tháp tách metan. Nhiệm vụ của nó là tách phân đoạn metan khỏi những hydrocacbon nặng hơn được thu lại ở dưới tháp. Metan là chất khí khó hóa lỏng, ngoài ra nó được làm loãng bởi H_2 và như thế càng làm giảm nhiệt độ

ngưng tụ của nó. Bởi vậy, để lập lượng hồi lưu trong tháp tách metan cần phải làm lạnh thật sâu. Do đó, việc làm lạnh được thực hiện nhờ quá trình hóa hơi etylen lỏng từ vòng lạnh ở áp suất khí quyển và nhiệt độ $t^0 = -100^0\text{C}$. Để thay đổi từng phần quá trình làm lạnh này bằng phân đoạn metan thu được, người ta chặn đến áp suất 0,5 – 0,6 MPa và dùng nó làm lạnh phía trên của tháp.

Chất lỏng dưới tháp tách metan (13) gồm hydrocacbon $\text{C}_2 - \text{C}_4$. Mục tiêu tiếp theo là tách C_2 và C_3 được thực hiện trong tháp chưng cất (14), được gọi là tháp tách etan. Áp suất sử dụng bình thường trong tháp là 2,5 MPa, còn nhiệt độ phía trên tháp gần -10^0C . Bởi vậy, để lập lượng hồi lưu phải làm lạnh nhờ vòng lạnh propan. Phía trên tháp (14) thoát ra là hỗn hợp etylen và etan với tạp chất axetylen và khối lượng không đáng kể metan và propylen. Phân đoạn này được đưa đến bộ phận làm sạch bằng hydro hóa để làm sạch khí khỏi axetylen. Người ta gia nhiệt nó trong bộ trao đổi nhiệt (15) nhờ nhiệt của dòng ngược và sau đó đến bộ gia nhiệt (16). Sau đó, người ta thêm vào một lượng nhỏ H_2 và hydro hóa trong thiết bị làm sạch (17) trên xúc tác không đồng nhất.

Làm sạch phân đoạn này bằng nước trong bộ làm lạnh (18) và sau khi làm sạch cho qua bộ trao đổi nhiệt (15), tiếp tục nó được chuyển đến tháp chưng cất (19) gọi là tháp etylen. Nhiệm vụ của nó là tách etylen và etan, và đồng thời làm sạch etylen khỏi metan và những dẫn suất khác khi làm sạch hydro. Tháp (19) thường làm việc ở áp suất 2,0 – 2,3 MPa và nhiệt độ phía trên tháp là -30^0C đến -35^0C . Do đó, để làm lạnh phần ngưng hồi lưu người ta sử dụng chu tri làm lạnh propan. H_2 cùng tạp chất metan và etylen thoát ra từ phía trên tháp, được cho quay lại giai đoạn nén khí ban đầu tương ứng. Etylen lỏng từ một trong những đĩa phía trên tháp (19) được thu lại. Đôi khi nó được giữ lại ở trạng thái lỏng và khi đó chuyển đến nơi bảo quản hoặc xitec vận chuyển. Thường nó dùng ở dạng khí và có thể yêu cầu ở những áp suất khác nhau. Phần phân đoạn etan lỏng ngưng tụ lại ở tháp (19) bị chặn lại và sử dụng độ lạnh của nó như mô tả ở phần trên.

Chất lỏng trong tháp tách etan (14) chuyển đến tháp tách propan (20). Trong tháp (20), dưới áp suất ~20 MPa, phân đoạn propan, propylen được chưng cất. Người ta làm lạnh phần ngưng hồi lưu bằng nước. Người ta thu và bảo quản phân đoạn này ở dạng lỏng, nhưng tùy vào áp suất yêu cầu trong giai đoạn tổng hợp tiếp theo mà người ta sử dụng độ lạnh của nó cho nhu cầu này hoặc khác. Phân đoạn $\text{C}_4 + \text{C}_5$ được thu hồi ở dưới tháp tách propan và đưa qua tách thêm thành phân đoạn buten và penten trong tháp (21).

d. Cô đặc và tách phân đoạn olefin

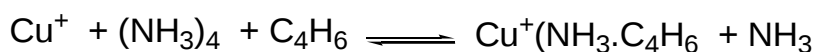
- Phân đoạn olefin thu được khi tách khí nhiệt phân thường chứa đến 2 – 3% mentan và etan, còn nếu không làm sạch khỏi axetylen thì có đến 1 – 2% hydrocacbon này. Trong những thiết bị hiện đại, chất lượng etylen tăng đáng kể vì để polyme hóa nó thành polyetylen cần phải đạt độ tinh khiết lớn hơn 99,9%.
- Tùy thuộc vào nguồn thu mà có thể thu được propylen và propan với tỉ lệ khác nhau. Khi tách nó từ khí cracking, hàm lượng propylen chỉ đạt 30 - 40%(v); còn khi nhiệt phân hydrocacbon lỏng, hàm lượng propylen đạt 90 - 95%(v) propylen. Những cấu tử khác là hydrocacbon C_2 0,2 - 2,0%(v). Còn khi không làm sạch bằng hydro thì có 0,5 – 2,0%(v) metylaxetylen và propadien. Thường người ta dùng phân đoạn propylen để tổng hợp, không cần phải làm sạch thêm. Đối với các quá trình tổng hợp cần hàm lượng propylen cao hơn, tốt hơn là tiến hành cô đặc, đồng thời tách một khối lượng propan bằng chưng cất. Khi chưng cất, trong propan có cả metylaxetylen cùng propadien. người ta thu propylen có độ sạch cao (99,9%) cần thiết để sản xuất polypropylen.
- Phân đoạn buten: Cũng tùy vào nguồn gốc thu mà có thể chia ra không chỉ theo hàm lượng tương đối của buten và butan mà còn theo tỷ lệ của những đồng phân khác nhau của chúng, bao gồm cả butadien-1,3.

Bảng 1.2. Thành phần các cấu tử của phân đoạn C_4 (% khối lượng)

Quá trình	$n-C_4H_{10}$	$Izo-C_4H_{10}$	$n-C_4H_8$	$Izo-C_4H_8$	C_4H_6
Cracking xúc tác	10 - 20	35 - 50	25 - 40	5 - 10	-
Nhiệt phân	5 - 7	1 - 3	20 - 25	30 - 35	30 - 40

Việc tách phân đoạn C_4 bằng chưng cất bình thường không thể được vì độ hóa hơi của các cấu tử trong phân đoạn rất gần nhau. Vì vậy phải dùng những phương pháp đặc biệt dựa trên cơ sở chưng cất chiết tách và quá trình hấp phụ hóa học.

Khi chế biến phân đoạn C_4 của nhiệt phân, để tách butadien-1,3, phương pháp thường dùng là hấp phụ hóa học bằng dung dịch ammoniac-acetat đồng I:



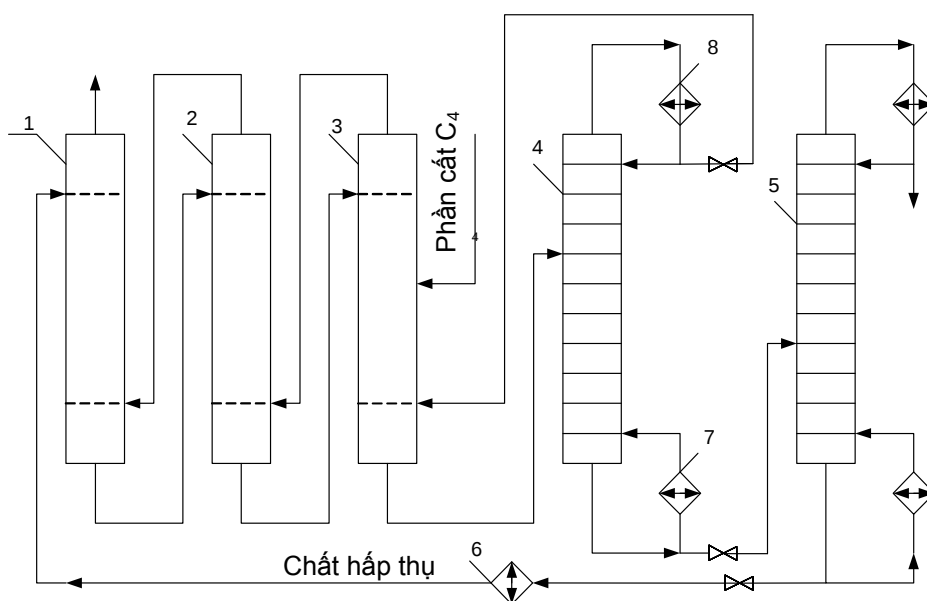
Những phức này cùng với butadien-1,3 bền hơn so với phức của olefin.

Khi xử lý phân đoạn bằng dung dịch chất hấp phụ ở nhiệt độ $t = -10^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$, nó chủ yếu là butadien-1,3. Khi gia nhiệt đến 40°C , xảy ra quá trình giải hấp những olefin nối với phần butadien-1,3. Tại $70^{\circ}\text{C} - 75^{\circ}\text{C}$, butadien-1,3 sạch được tách ra, còn dung dịch hấp thụ sau khi làm sạch sẽ quay lại thiết bị hấp phụ.

Người ta thực hiện quá trình trong tầng ngược của một loại thiết bị có gắn bộ phận khuấy. Mỗi thiết bị được trang bị bộ phận tách và máy bơm. Dung dịch chất hấp phụ sạch được cho vào thiết bị đầu tiên, còn phân đoạn buten thì vào thiết bị cuối, người ta thiết lập điều kiện tối ưu để hấp thụ phân đoạn hòa loãng bằng dung dịch chất hấp thụ sạch, còn người ta hấp thụ phân đoạn cô đặc bằng dung dịch cho đến khi bão hòa.

Trong số những thiết bị hiện đại, người ta thực hiện quá trình hấp thụ trong một số tháp chiết tách, trong đó phân đoạn lỏng và dung dịch hấp thụ chuyển động ngược chiều nhau nhờ sự chênh lệch tỷ trọng (hình 1.5).

Chất hấp thụ đã làm lạnh được cho vào phía trên thiết bị chiết tách đầu tiên (1) và chuyển động từ trên xuống qua tất cả ba thiết bị. Người ta cho phân đoạn C_4 ban đầu vào đoạn giữa bộ chiết tách thứ ba và nó được đẩy lên trên như những phân đoạn nhẹ và nó được chuyển từ thiết bị này qua thiết bị kia bằng bơm. Phân đoạn C_4 đã tách khỏi butadien -1,3 ($\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$) được lấy ra từ phần trên của bộ chiết tách (1) - bộ này đóng vai trò như bộ phận tách. Dung dịch bão hòa từ dưới bộ chiết tách (3) bơm vào tháp tách hơi (4), tại đây với nhiệt độ $t = 40^{\circ}\text{C}$ phần olefin được chưng cất. Bởi vì chúng chứa nhiều butadien -1,3 nên chúng quay lại hấp thụ ở phía dưới tháp (3).

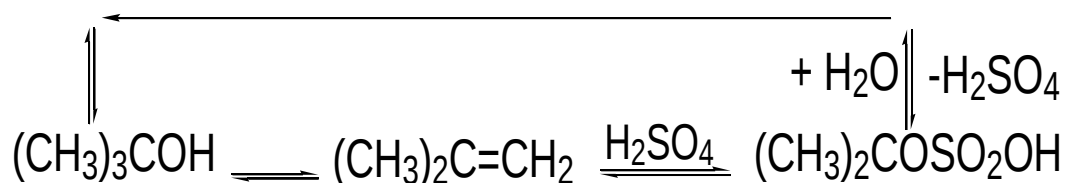


Hình 1.5. Sơ đồ công nghệ tách butadien -1, 3 từ phân đoạn C_4

1, 3 - Thiết bị trích ly; 4, 5 - Thiết bị tạo hơi; 6 – Sinh hàn;
7 - Thiết bị đun nóng; 8 - Thiết bị ngưng tụ.

Hiện nay để tách butadien-1,3 người ta thường dùng phương pháp chưng cất chiết tách. Theo so sánh, furfural là chất chiết tách có ưu thế hơn axetonitril và N-metyl-pirolidon. Khi có chúng, quá trình khác biệt về quá trình hóa hơi tương đối của butadien -1,3 và olefin tăng lên nhờ đó butadien-1,3 có thể lập tức tách khỏi những cấu tử khác.

izo-buten được tách ra bằng H_2SO_4 40% – 60% (H_2SO_4 không phản ứng với olefin khác). Khi đạt đến nhiệt độ thấp đủ để tạo thành axit tecbutyl-sulfuric và tec-butanol, chúng bị phân hủy đến khi tạo thành *izo*-buten, ngoài ra còn tạo thành những sản phẩm phụ là polyme *izo*-buten thấp phân tử:



Sơ đồ công nghệ tách phân đoạn C_4 của quá trình nhiệt phân hydrocacbon lỏng, bằng phương pháp chưng cất chiết tách được mô tả trên hình 1.6.